

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 24, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-522995

DERWENT-WEEK: 199948

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Stabilizer compositions, their manufacture and use - comprise phosphorus acid ester and phenol and/or hindered amine stabilizers

PRIORITY-DATA: 1998JP-0032679 (February 16, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11228957 A	August 24, 1999		017	C09K015/32

INT-CL (IPC): C07 F 9/6574; C08 K 5/527; C08 L 23/00; C08 L 101/00; C09 K 15/08; C09 K 15/30; C09 K 15/32

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11228957A

BASIC-ABSTRACT:

A stabilizer composition comprises (A) a phosphorous acid ester of formula (I) and (B) at least one of phenol stabilizers and hindered amine stabilizers.

Formula (I)-p

R1, R2, R4, R5=H, 1-8C alkyl, 5-8C cycloalkyl, 6-12C alkylcycloalkyl, 7-12C aralkyl or phenyl; R3, R6=H or 1-8C alkyl; X1=divalent alcoholic residue; X2=single bond or 1-8C alkylene; Y=hydroxyl, 1-8C alkoxy or 7-12C aralkyloxy.

Also claimed are: (a) a manufacturing method for the stabilizer compositions; and (b) a stabilization method for organic materials such as thermoplastic resins e.g., polyolefin and engineering resins, and stabilized organic material compositions.

USE - The stabilizer compositions are useful as deterioration inhibitors for organic materials including polyethylene, polypropylene, methylpentene polymer, ethylene-ethyl acrylate copolymer resin, ethylene-vinyl acetate copolymer resin, polystyrene, acrylonitrile-styrene copolymer resin, acrylic rubber-acrylonitrile-styrene copolymer resin, acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene copolymer resin, chlorinated polyethylene, PVC, methacrylic resin, ethylene-vinyl alcohol copolymer resin, fluorine resin, polyacetal, grafted polyphenylene ether resin, polyurethane, polyamide, polyester resin, polycarbonate, polyacrylate, polysulfone, aromatic polyester resin, epoxy resin, diallyl phthalate polymer, silicone resin, unsaturated polyester resin, acryl-modified benzoguanamine resin, benzoguanamine-melamine resin, urea resin, polybutadiene, 1,2-polybutadiene, polyisoprene, styrene-butadiene copolymer, butadiene-acrylonitrile copolymer, ethylene-propylene copolymer, silicone rubber, epichlorohydrin rubber, acrylic rubber, natural rubber, chlorine rubber coatings, polyester resin coatings, urethane resin coatings, epoxy resin coatings, acrylic resin coatings, vinyl resin coatings, aminoalkyd resin coatings, nitrocellulose resin coatings, oily coatings, wax and lubricating oils.

ADVANTAGE - Organic materials containing the stabilizer compositions are stable to heat, oxidation and light on manufacture, processing and use.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228957

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 15/32

C 0 9 K 15/32

C

C 0 8 K 5/527

C 0 8 K 5/527

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

101/00

101/00

C 0 9 K 15/08

C 0 9 K 15/08

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-32679

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月16日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 三宅 邦仁

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 福田 加奈子

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 佐々木 万治

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

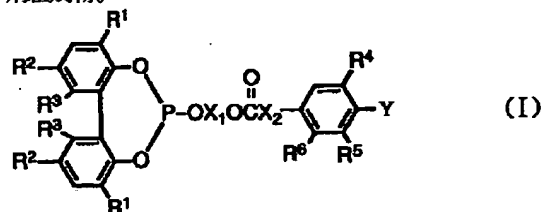
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 安定剤組成物、その製造法及びその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機材料等の劣化防止剤として有用な安定剤組成物を提供する。

【解決手段】 フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤と次式(I)で示される亜リン酸エステル類とを含有する安定剤組成物。



単なる結合又は炭素数1～8のアルキレン基。Yはヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数7～12のアラルキルオキシ基。)

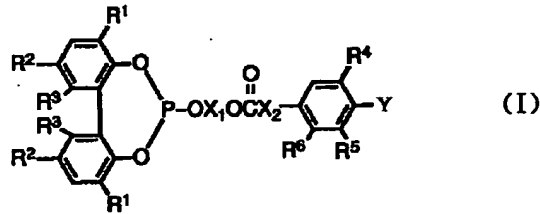
(R¹、R²、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基又はフェニル基、R³及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基。X₁は2価のアルコール残基を、X₂は

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基又はフェニル基を表し、 R^3 及び R^6 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表す。 X_1 は2価のアルコール残基を、 X_2 は単なる結合又は炭素数1～8のアルキレン基を表す。 Y はヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数7～12のアラルキルオキシ基を表す。)で示される亜リン酸エステル類と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤とを含有することを特徴とする安定剤組成物。

【請求項2】亜リン酸エステル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤との含有比率が、重量比で10:1～1:10であることを特徴とする請求項1に記載の安定剤組成物。

【請求項3】請求項1に記載の亜リン酸エステル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤とを配合することを特徴とする安定剤組成物の製造法。

【請求項4】亜リン酸エステル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤との配合比率が、重量比で10:1～1:10であることを特徴とする請求項3に記載の製造法。

【請求項5】有機材料に請求項1記載の亜リン酸エステル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤とを含有せしめることを特徴とする有機材料の安定化方法。

【請求項6】亜リン酸エステル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤との含有比率が、重量比で10:1～1:10であることを特徴とする請求項5に記載の安定化方法。

【請求項7】有機材料が熱可塑性樹脂である請求項5～6に記載の安定化方法。

【請求項8】熱可塑性樹脂がポリオレフィンまたはエンジニアリング樹脂である請求項7に記載の安定化方法。

【請求項9】有機材料に請求項1記載の亜リン酸エステ

ル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤とを含有させてなる安定化有機材料組成物。

【請求項10】亜リン酸エステル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤との含有比率が、重量比で10:1～1:10であることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】有機材料が熱可塑性樹脂である請求項9～10に記載の組成物。

【請求項12】熱可塑性樹脂がポリオレフィンまたはエンジニアリング樹脂である請求項11に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な亜リン酸エステル類と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤とを含有することを特徴とする安定剤組成物、その製造法及びその用途に関する。

【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、天然または合成ゴム、鉱油、潤滑油、接着剤、塗料などの有機材料は、製造時、加工時さらには使用時に、熱や酸素や光などの作用により劣化し、分子切断や分子架橋といった現象に起因する有機材料の強度物性の低下、流れ性の変化、着色、表面物性の低下等を伴い、商品価値が著しく損なわれることが知られている。このような熱および酸化劣化といった問題を解決する目的で、従来からリン系安定剤に、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等の安定剤を併用することにより、有機材料を安定化する方法が知られている。

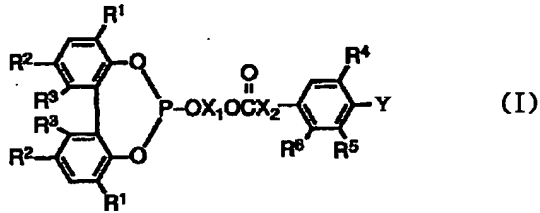
【0003】例えば、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アロピオネート、ネオペンタンテトラヒドシナメート等のフェノール系安定剤を併用する方法(特公昭56-5417号公報、特公昭62-4418号公報)等が知られている。しかしながら、これら公知のリン系安定剤を用いた併用方法では、安定化効果が不十分であるという問題があり、より優れた安定剤組成物の開発が求められていた。

【0004】本発明者らは、より優れた安定効果を示す安定剤組成物を開発すべく、リン系化合物についてこれを種々製造し、鋭意検討を重ねた結果、リン系化合物として、特定の環状亜リン酸エステルを用いた安定剤組成物が、優れた安定効果を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、一般式(I)

【0006】



【0007】(式中、R¹、R²、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基又はフェニル基を表し、R³及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表す。X₁は2価のアルコール残基を、X₂は単なる結合又は炭素数1～8のアルキレン基を表す。Yはヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数7～12のアラルキルオキシ基を表す。)で示される亜リン酸エステル類と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤とを含有することを特徴とする安定剤組成物、その製造法及びその用途を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の式(I)で示される亜リン酸エステル類において、置換基R¹、R²、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基又はフェニル基を表す。ここで、炭素原子数1～8のアルキル基の代表例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、t-ペンチル、i-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。また炭素数5～8のシクロアルキル基の代表例としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等が、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基の代表例としては、例えば1-メチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-メチル-4-i-プロピルシクロヘキシル等が挙げられる。炭素数7～12のアラルキル基の代表例としては、例えばベンジル、α-メチルベンジル、α、α-ジメチルベンジル等が挙げられる。

【0009】なかでも、R¹はt-ブチル、t-ペンチル、t-オクチル等のt-アルキル基であることが好ましい。R²は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、t-ペンチル等の炭素数1～5のアルキル基であることが好ましく、とりわけt-ブチルであることが好ましい。またR⁴及

びR⁵は、好ましくは上記と同様の炭素数1～5のアルキル基、t-アルキル基であるが、さらに好ましくは、R⁴、R⁵の一方がt-アルキル基、特にt-ブチル基であり、もう一方が炭素数1～5のアルキル基、特にメチル基又はt-ブチル基である。

【0010】置換基R³及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表すが、炭素原子数1～8のアルキル基としては、例えば前記と同様のアルキル基が挙げられる。好ましくは水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基であり、とりわけ水素原子又はメチル基であることが好ましい。また置換基X₁

は2価のアルコール残基を表すが、2価のアルコール残基とは2価のアルコール類から2個のOH基を除いた基を示し、その代表例としては、例えばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,2-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3-ジメチルブタンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパノール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,2-デカンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,2-テトラデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,2-ヘキサデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール等のアルキレンジオールの残基、

【0011】2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチレン-1,3-プロパンジオール、5-ヘキセン-1,2-ジオール、7-オクテン-1,2-ジオール等の二重結合を有するジオールの残基、1,2-シクロペンタンジオール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロオクタジオール、1,4-シクロオクタジオール、1,5-シクロオクタジオール、p-メンタン-3,8-ジオール、4,4'-イソプロピリデンシクロヘキサノール等の環状ジオールの残基、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレート、2,2'-チオジエタノール、2-メチルチオ-1,2-プロパンジオール、ジエタノールアミン等のヘテロ原子を有するジオール残基などが挙げられ

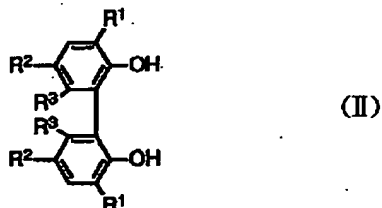
る。

【0012】また置換基 X_2 は、単なる結合又は炭素数1～8のアルキレン基を表すが、アルキレン基の代表例としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン等が挙げられる。

【0013】Yはヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数7～12のアラルキルオキシ基を表すが、ヒドロキシル基であることが好ましい。ここで、炭素数1～8のアルキル基としては、例えば前記と同様のアルキル基が挙げられ、炭素数1～8のアルコキシ基としては、例えばアルキル部分が前記の炭素数1～8のアルキルと同様のアルキルであるアルコキシ基が挙げられる又炭素数7～12のアラルキルオキシ基としては、例えばアラルキル部分が前記炭素数7～12のアラルキルと同様のアラルキルであるアラルキルオキシ基が挙げられる。

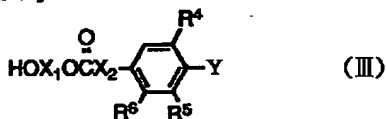
【0014】前記式(I)で示される亜リン酸エステル類は、例えば、一般式(II)

【0015】



【0016】(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味を有する。)で示されるビスフェノール類と三ハロゲン化リンと一般式(III)

【0017】



【0018】(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X_1 、 X_2 及びYは前記と同じ意味を有する。)で示されるアルコール類とを脱ハロゲン化水素剤の存在下に反応させることにより製造することができる。ここで用いられる三ハロゲン化リンとしては、例えば、三塩化リン、三臭化リン等が挙げられる。とりわけ三塩化リンが好ましく用いられる。

【0019】反応させるにあたっては、例えばアミン化合物、ピリジン類、ピロリジン類、アミド類等の脱ハロゲン化水素剤、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物を共存させることにより、反応を促進させることもできる。ここで、アミン化合物としては、一級アミン、二級アミン、三級アミンいずれでも良く、例えば、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペン

チルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリン等が挙げられるが、好ましくはトリエチルアミンである。

【0020】ピリジン類としては、例えばピリジン、ピコリン等が挙げられるが、好ましくはピリジンである。

ピロリジン類としては、例えば1-メチル-2-ピロリジン等が挙げられる。またアミド類としては、例えば、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等が挙げられるが、*N,N*-ジメチルホルムアミドが好ましく使用される。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等が挙げられるが、好ましくは水酸化ナトリウムである。

【0021】反応は通常、有機溶媒中で行われる。かかる有機溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に限定はないが、例えば芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、含酸素系炭化水素、ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。芳香族炭化水素としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が、脂肪族炭化水素としては、例えば*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等が、含酸素系炭化水素としては、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が、ハロゲン化炭化水素としては、例えばクロロホルム、四塩化炭素、モノクロルベンゼン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタンなどが好ましく使用される。

【0022】反応方法としては、通常、脱ハロゲン化水素剤の存在下で、まずビスフェノール類(II)と三ハロゲン化リンとを反応させて中間体を生成せしめ、次いでアルコール化合物(III)を反応させるという二段反応法が採用される。この方法の場合、三ハロゲン化リンは、ビスフェノール類(II)に対して1～1.1モル倍程度用いるのが好ましく、より好ましくは1～1.05モル倍程度用いる。また脱ハロゲン化水素剤は、三ハロゲン化リンに対して2～2.4モル倍程度用いるのが好ましく、より好ましくは2～2.1モル倍程度である。ビスフェノール類(I)と三ハロゲン化リンとの反応は、通常0～150℃程度で実施される。この反応により、中間体ハロゲノホスファイトが生成すると考えられ、これを単離してから次の反応に供してもよいが、通常は反応混合物のままアルコール類(III)との反応に供される。次いで、アルコール類(III)を反応させるにあたっては、ビスフェノール類(II)に対して、通常1～1.1モル倍程度用いられる。この反応においては、脱ハロゲン化水素剤をさらに追加するのが好ましい。追加する脱ハロゲン化水素剤の量は、アルコール類(III)に対して1～1.2モル倍程度

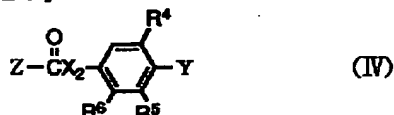
が好ましい。この追加する脱ハロゲン化水素剤の量は、最初の反応で脱ハロゲン化水素剤を過剰に用いた場合は、残存する脱ハロゲン化水素剤を含めて計算するのが通常である。反応は、通常100～150℃程度の温度で実施される。この反応は、還流下で行うのが好ましい。

【0023】反応完了後は、反応により生成する脱ハロゲン化水素剤のハロゲン化水素酸塩を除去し、さらに溶媒を除去したあと、例えば晶析やカラムクロマトグラフィーのような適当な後処理を施すことによって、本発明に使用される亜リン酸エステル類(I)を得ることがで

きる。
【0024】ここで、亜リン酸エステル類(I)の原料であるビフェノール類(II)は、公知の方法、例えば特公平2-47451号公報に記載された方法等に準拠して、アルキルフェノール類を縮合させることにより製造することもできる。またビフェノール類(II)は、市販されているものであれば、それを用いることもできる。ビフェノール類(II)の代表例としては、例えばビフェニル-2,2'-ジオール、3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチルビフェニル-2,2'-ジオール、3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ペンチルビフェニル-2,2'-ジオール、3,3'-ジ-*tert*-ブチル-5,5'-ジメチルビフェニル-2,2'-ジオール等が挙げられる。

【0025】もう一方の原料であるアルコール類(III)は、例えば一般式(IV)

【0026】



【0027】(式中、R⁴、R⁵、R⁶、X₂及びYは前記と同じ意味を有し、Zは例えば炭素原子数1から4程度の低級アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子を表す。)で示されるフェニルカルボン酸類と、HO-X₁-OHで示される2価のアルコールとを公知の方法に準拠して反応させることによって製造し得る。

【0028】例えば、フェニルカルボン酸類(IV)のZが、低級アルコキシ基である場合で示すと、フェニルカルボン酸類(IV)およびほぼ等モル量の2価のアルコールとを加熱溶解し、少量の触媒を加えてさらに加熱し、生成する1価の低級アルコールを留去しつつ反応を進行させるといった操作が採用できる。反応は通常室温～200℃程度の温度で進行する。反応終了後は必要により、溶媒を加えて希釈し、水洗し、溶媒を留去し、残渣を例えばカラムクロマトグラフィーなどにより精製するといった操作を施すことにより、アルコール類(III)を得ることができる。

【0029】この反応において、2価のアルコールは、フェニルカルボン酸類(IV)に対して、通常1モル倍以上、好ましくは1～1.2モル倍程度用いられる。触媒としては例えば、ナトリウムメトキシド、リチウムメトキ

シド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムアミドのようなアルカリ金属アミド、リチウムジイソプロピルアミドのようなアルカリ金属アルキルアミド、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムのようなアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水素化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、ジブチルスズオキシド、

【0030】ジオクチルスズオキシドのようなジアルキルスズオキシド、ジブチルスズメトキシドのようなジアルキルスズアルコキシド、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジオクタノエート、ジブチルスズジラウレートのようなジアルキルスズジカルボキシレート、式(V)



(式中、R⁶は炭素数1～18のアルキル基、フェニル基、ベンジル基を、Mは、ゲルマニウム、ジルコニウム、スズ、チタン元素を表す。)で示されるような有機金属、これらの2種以上の混合物などが挙げられる。なかでも、ナトリウムメトキシド、リチウムアミド、ジブチルスズオキシド等が好ましく使用される。かかる触媒は、フェニルカルボン酸類(IV)に対して、通常0.01～0.5モル程度用いられる。

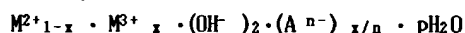
【0031】また希釈溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコール類、エーテル類などが用いられるが、通常は芳香族炭化水素が好ましく、具体的にはトルエン、キシレン、モノクロロベンゼンなどが挙げられる。

【0032】アルコール類(III)としては、例えば3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-*tert*-ペンチル-4-ヒドロキシ安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-*tert*-オクチル-4-ヒドロキシ安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-*tert*-ペンチル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸 3-ヒドロキシプロピル、3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸 4-ヒドロキシブチル、3-*tert*-ペンチル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-*tert*-オクチル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸 2-ヒドロキシエチル、3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ-5-メチル安

シエチル、4-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) 酪酸 3-ヒドロキシプロピル、4-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) 酪酸 4-ヒドロキシブチル、4-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸 2-ヒドロキシエチル、4-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸 3-ヒドロキシプロピル、4-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸 4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

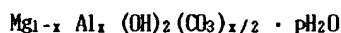
【0038】かくして、本発明における亜リン酸エステル類 (I) が得られるが、本発明の亜リン酸エステル類 (I) は、アミン類、酸結合金属塩等を含有することもでき、このことにより、耐加水分解性を向上せしめることができる。かかるアミン類の代表例としては、例えばトリエタノールアミン、トリアロパノールアミン、トリ-*i*-プロパノールアミン等のトリアルカノールアミン類、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジ-*i*-プロパノールアミン、テトラエタノールエチレンジアミン、テトラ-*i*-プロパノールエチレンジアミン等のジアルカノールアミン類、ジブチルエタノールアミン、ジブチル-*i*-プロパノールアミン等のモノアルカノールアミン類、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリアジン等の芳香族アミン類、ジブチルアミン、ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等のアルキルアミン類、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンジアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン類などが挙げられる。アミン類の亜リン酸エステル類 (I) に対する使用比率は、通常0.01~25重量%程度である。

【0039】また酸結合金属塩の代表例としては、ハイドロタルサイト類などが挙げられる。ハイドロタルサイト類としては、例えば次式で示される複塩化合物が挙げられる。



(式中、 M^{2+} は、Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Snおよび/またはNiを表し、 M^{3+} は、Al, B またはBiを表し、 n は、1~4の数値を、 x は0~0.5の数値を、 p は0~2の数値を表す。 A^{n-} は、価数 n のアニオンを表す。) ここで、 A^{n-} で示される価数 n のアニオンの具体例としては、例えば OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 $HC O_3^-$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $-OOC COO^-$ 、 $(CH_3OOC)_2^{2-}$ 、 $C_2H_4(COO)_2^{2-}$ 、 $(CH_2COO)_2^{2-}$ 、 $CH_3CH(OHCO O^-)$ 、 SiO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 BO_3^{3-} 、 PO_3^{3-} 、 HPO_4^{2-} 等が挙げられる

上記一般式で表される中で、特に好ましいものとしては、例えば下式で表されるハイドロタルサイト類が挙げられる。



(式中、 x 、 p は、前記と同じ意味を表す)

ハイドロタルサイト類は、天然物であっても、合成品で

あっても良く、またその結晶構造、結晶粒子径などを問わず使用することができる。さらに特開平6-329830号公報に記載の超微細酸化亜鉛、特開平7-278164号公報に記載の無機化合物等も使用することができる。酸結合金属塩の亜リン酸エステル類 (I) に対する含有比率は、通常0.01~25重量%程度である。

【0040】本発明の安定剤組成物は、上記のような亜リン酸エステル類 (I) と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤とを含有することを特徴とするものであるが、フェノール系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。これらは2種以上使用し得る。

(1) アルキル化モノフェノールの例

2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(α -メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2,6-ジ-*n*-ニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物など。

【0041】(2) アルキルチオメチルフェノールの例

2,4-ジオクチルチオメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジデシルチオメチル-4-ニルフェノールおよびそれらの混合物など。

(3) ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノンの例

2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*tert*-アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル ステアラート、ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) アジベートおよびそれらの混合物など。

【0042】(4) トコフェロールの例

α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロールおよびそれらの混合物など。

(5) ヒドロキシル化チオジフェニルエーテルの例

2,2'-チオビス(6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-チオ

ビス(4- オクチルフェノール)、4,4'- チオビス(3- メチル-6-ヒ- プチルフェノール)、4,4'- チオビス(2- メチル-6-ヒ- プチルフェノール)、4,4'- チオビス(3,6- ジ-ヒ- アミルフェノール)、4,4'-(2,6-ジメチル-4- ヒドロキシフェニル) ジスルフィドなど。

【0043】(6) アルキリデンビスフェノールおよびその誘導体の例

2,2'- メチレンビス(4- メチル-6-ヒ- プチルフェノール)、2,2'- メチレンビス(4- エチル-6-ヒ- プチルフェノール)、2,2'- メチレンビス[4- メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル) フェノール]、2,2'- メチレンビス(4- メチル-6- シクロヘキシルフェノール)、2,2'- メチレンビス(4- メチル-6- ノニルフェノール)、2,2'- メチレンビス(4,6- ジ-ヒ- プチルフェノール)、2,2'- エチリデンビス(4,6- ジ-ヒ- プチルフェノール)、2,2'- エチリデンビス(4- イソブチル-6-ヒ- プチルフェノール)、2,2'- メチレンビス[6-(α -メチルベンジル)-4- ノニルフェノール]、2,2'- メチレンビス[6-(α , α -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4'- メチレンビス(6-ヒ- プチル-2- メチルフェノール)、4,4'- メチレンビス(2,6- ジ-ヒ- プチルフェノール)、4,4'- プチリデンビス(3- メチル-6-ヒ- プチルフェノール)、1,1-ビス(4- ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス(5-ヒ- プチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニル) ブタン、2,6-ビス(3-ヒ- プチル-5- メチル-2- ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(5-ヒ- プチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニル) ブタン、1,1-ビス(5-ヒ- プチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニル)-3- n -ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコール ビス[3,3'- ビス-3'-ヒ-プチル-4'-ヒドロキシフェニル] プチレート]、ビス(3-ヒ- プチル-4- ヒドロキシ-5- メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-ヒ- プチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-ヒ-プチル-4- メチルフェニル] テレフタレート、1,1-ビス(3,5- ジメチル-2- ヒドロキシフェニル) ブタン、2,2-ビス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシフェニル) プロパン、2,2-ビス(5-ヒ- プチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニル)-4- n -ドデシルメルカプトブタン、1,1,5,5-テトラ(5-ヒ- プチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニル) ペンタン、2-ヒ-プチル-6-(3'-ヒ- プチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニル アクリレート、2,4-ジ-ヒ- ベンチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-ヒ- ベンチルフェニル) エチル] フェニル アクリレートおよびそれらの混合物など。

【0044】(7) O-、N-およびS-ベンジル誘導体の例

3,5,3',5'-テトラ-ヒ- プチル-4,4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル-4- ヒドロキシ-3,5- ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジル) アミン、ビス(4-ヒ-

プチル-3- ヒドロキシ-2,6- ジメチルベンジル) ジチオテレフタレート、ビス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル-3,5- ジ-ヒ- プチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物など。

(8) ヒドロキシベンジル化マロネート誘導体の例

ジオクタデシル-2,2- ビス(3,5- ジ-ヒ- プチル-2- ヒドロキシベンジル) マロネート、ジオクタデシル-2-(3-ヒ- プチル-4- ヒドロキシ-5- メチルベンジル) マロネート、ジドデシルメルカプトエチル-2,2- ビス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル) フェニル]-2,2-ビス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジル) マロネートおよびそれらの混合物など。

(9) 芳香族ヒドロキシベンジル誘導体の例

1,3,5-トリメチル-2,4,6- トリス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1,4-ビス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジル)-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、2,4,6-トリス(3,5-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジル) フェノールおよびそれらの混合物など。

【0045】(10) トリアジン誘導体の例

2,4-ビス(n - オクチルチオ)-6-(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-ヒ- プチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2- n -オクチルチオ-4,6- ビス(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-ヒ- プチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2- n -オクチルチオ-4,6- ビス(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-ヒ- プチルフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(3,5-ジ-ヒ-プチル-4- フェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-ヒ- プチル-3- ヒドロキシ-2,6- ジメチルベンジル) イソシアヌレート、トリス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2,4,6-トリス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシフェニルエチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシフェニルプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(3,5- ジシクロヘキシル-4- ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-ヒ- プチル-4'-ヒドロキシシナモイルオキシ) エチル] イソシアヌレートおよびそれらの混合物など。

【0046】(11) ベンジルホスホネート誘導体の例

ジメチル-3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3,5- ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-ヒ- プチル-4- ヒドロキシ-3- メチルベンジルホスホネート、3,5-ジ-ヒ- プチル-4- ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれらの混合物など。

(12) アシルアミノフェノール誘導体の例

4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチル-N-(3,5-ジ-ヒ- プチル-4- ヒ-

15

ドロキシフェニル) カルバネートおよびそれらの混合物など。

(13) β -(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-アロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールアロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタンおよびそれらの混合物など。

【0047】(14) β -(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-アロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールアロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタンおよびそれらの混合物など。

(15) β -(3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-アロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールアロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタンおよびそれらの混合物など。

【0048】(16) 3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル例

16

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-アロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールアロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタンおよびそれらの混合物など。

(17) β -(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド例

N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] トリメチレンジアミンおよびそれらの混合物など。

【0049】特に好ましいフェノール系安定剤としては、以下の化合物が挙げられ、これらは2種以上使用し得る。2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール、2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェノール、2,2'-チオビス(6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-*tert*-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、エチレングリコールビス[3,3'-ビス(3'-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、2-*tert*-ブチル-6-(3'-*tert*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニル アクリレート、2,4-ジ-*tert*-ペンチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]フェニル アクリレート、

【0050】2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-フェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソ

17

シアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシシナモイルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジエチル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジ-*n*-オクタデシル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルホスホネート、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩、*n*-オクタデシル 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)アロピオネート、ネオペンタントライルテトラキス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシジヒドロシナメート)、チオジエチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシシナメート)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,6-ジオキサオクタメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシシナメート)、ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシシナメート)、トリエチレングリコール ビス(5-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシ-3-メチルシナメート)、3,9-ビス[2-(3-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)アロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)アロピオニル]ヒドラジン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)アロピオニル]ヘキサメチレンジアミンなど。

【0051】またヒンダードアミン系安定剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)スクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)

2,2-ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)デカンジオエート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルメタクリレート、4-[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)アロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)アロピオニルオキシ)エチル]-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アロピオンアミド、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレ

18

ート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、

【0052】1,2,3,4-ブタンテトラボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンとの重縮合物、ポリ[(6-ホルホルノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ)]、ポリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ)]、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジプロモエタンとの重縮合物、N,N',4,7-テトラキス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4-トリス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4-トリス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミンおよびそれらの混合物など。

【0053】また特に好ましいヒンダードアミン系安定剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2,2-ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'

- ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(2, 2,6,6- テトラメチル-4- ピペリジル) スクシネート、2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル メタクリレート、4-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2, 2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル) アミノ-N-(2,2,6, 6-テトラメチル-4- ピペリジル) プロピオンアミド、テトラキス(2,2,6,6- テトラメチル-4- ピペリジル) 1, 10 2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、

【0054】テトラキス(1,2,6,6- ペンタメチル-4- ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4- ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4- ピペリジノールおよび3,9-ビス(2- ヒドロキシ-1,1- ジメチルエチル)-2,4,8,10- テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジノールおよび3,9-ビス(2- ヒドロキシ-1,1- ジメチルエチル)-2,4,8,10- テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチル サクシネートと1-(2- ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[(6-ホルノ-1,3,5- トリアジン-2,4- ジイル) ((2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル) イミノ) ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4- 30 - ピペリジル) イミノ)]、ポリ[(6-(1,1,3,3- テトラメチルブチル)-1,3,5-トリアジン-2,4- ジイル) ((2,2, 6,6-テトラメチル-4- ピペリジル) イミノ) ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル) イミ 30 ノ)]など。

【0055】本発明の安定剤組成物は、前記のような亜リン酸エステル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤とを含有することを特徴とするものであるが、その含有比率は重量比で、通常10:1~1:10、好ましくは 40 5:1~1:5、より好ましくは3:1~1:3である。また亜リン酸エステル類(I)に対する各成分の含有比率は、含有する場合は、フェノール系安定剤では、通常10:1~1:10程度であり、ヒンダードアミン系安定剤では、通常3:1~1:10程度であり、その合計含有比率は、通常上記の範囲である。

【0056】また本発明の安定剤組成物は、必要に応じてさらに他の添加剤、例えばイオウ系安定剤、リン系安定剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系以外の光安定剤、過酸化水素スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ヒド 50

ロキシルアミン、滑剤、可塑剤、難燃剤、造核剤、金属不活性化剤、帯電防止剤、顔料、充填剤、顔料、アンチブロッキング剤、界面活性剤、加工助剤、発泡剤、乳化剤、光沢剤、ステアリン酸カルシウム、ハイドロタルサイト等の中和剤、更には9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスホフェナンスレン-10-オキシド等の着色改良剤や、米国特許4,325,853号、4,338,244号、5,175,312号、5,216,053号、5,252,643号明細書、DE-A-4,316,611号、4,316,622号、4,316,876号明細書、EP-A-589,839、591,102号明細書CA-2,132,132号明細書等に記載のベンゾフラン類、インドリン類等の補助安定剤なども含有することもできる。

【0057】ここで、イオウ系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。これらは、2種以上使用することもできる。ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート、トリデシル 3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ラウリル ステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ネオペンタンテトライルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) など。またリン系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ジイソデシル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、トリスステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル) 2-エチルヘキシル ホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フルオロ ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)エチル ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)メチル ホスファイト、2-(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1,3,2-オキサホスホリナン、2,2',2''-ニトリロ[トリエチルトリ(3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスファイトおよびそれらの混合物など。

【0058】また特に好ましいリン系酸化防止剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステア 50

21

リル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) 2-エチルヘキシル ホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フルオロ ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル) エチルホスファイト、2-(2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1,3,2-オキサホスホリナン、2,2',2''-ニトリロ[トリエチル-トリス(3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル) ホスファイトなど。

【0059】また紫外線吸収剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) サリシレート誘導体の例

フェニル サリシレート、4-*tert*-ブチルフェニル サリシレート、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル 3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-*tert*-オクチルフェニル サリシレート、ビス(4-*tert*-ブチルベンゾイル) レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘキサデシル 3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル 3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートおよびそれらの混合物など。

(2) 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体の例

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル) メタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよびそれらの混合物など。

【0060】(3) 2-(2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾールの例

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(5'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-*tert*-オクチルオキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル) フェニル)-2H-ベンゾ

22

トリアゾール、2-[(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5'-(2-*tert*-オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-5'-(2-(2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-*tert*-オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-(2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾールおよび2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-*tert*-イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾールの混合物、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル) フェノール、2,2'-メチレンビス[4-*tert*-ブチル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]、ポリ(3~11) (エチレングリコール) と2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ(3~11) (エチレングリコール) とメチル 3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネートとの縮合物、2-エチルヘキシル 3-[3-*tert*-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート、オクチル 3-[3-*tert*-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート、メチル 3-[3-*tert*-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート、3-[3-*tert*-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオン酸およびそれらの混合物など。

【0061】また特に好ましい紫外線吸収剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。フェニル サリシレート、4-*tert*-ブチルフェニル サリシレート、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル 3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-*tert*-オクチルフェニル サリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル) メタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-

ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、
2-(5'-ヒブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリア
ゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒブチルフェニル) ベ
ンゾトリアゾール、2-(3'-ヒブチル-2'-ヒドロキシ-5'-
メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-
s-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-ヒブチルフェニル) ベン
ゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシ
フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-ヒ
ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-
[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジ
ル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールなど。

【0062】ヒンダードアミン系以外の光安定剤として
は、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) アクリレート系光安定剤の例

エチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレ
ート、イソオクチル α -シアノ- β , β -ジフェニルア
クリレート、メチル α -カルボメトキシシンナメ
ート、メチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシ
ンナメート、ブチル α -シアノ- β -メチル-p-メト
キシシンナメート、メチル α -カルボメトキシ-p-
メトキシシンナメートおよびN-(β -カルボメトキシ-
 β -シアノビニル)-2-メチルインドリンおよびそれらの
混合物など。

(2) ニッケル系光安定剤の例

2,2'-チオビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フ
ェノール]のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカ
ルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケト
キシムのニッケル錯体およびそれらの混合物など。

【0063】(3) オキサミド系光安定剤の例

4,4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2,2'-ジエトキ
シオキサニリド、2,2'-ジオクチルオキシ-5,5'-ジ-ヒ
ブチルアニリド、2,2'-ジデシルオキシ-5,5'-ジ-ヒ
ブチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、
N,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-
エトキシ-5-ヒブチル-2'-エトキシアニリド、2-エト
キシ-5,4'-ジ-ヒブチル-2'-エチルオキサニリドおよび
それらの混合物など。

(4) 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン系光
安定剤の例

2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニ
ル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチル
オキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,
3,5-トリアジン、2-[2,4-ジヒドロキシフェニル]-4,6-
ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-
ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-
(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒ
ドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4-メ
チルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-
-ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフ
ェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒ

ドロキシ-3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-
ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-
-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロ
ポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-
1,3,5-トリアジンおよびそれらの混合物など。

【0064】また金属不活性化剤としては、例えば次の
ようなものが挙げられる。N,N'-ジフェニルオキサミ
ド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-
ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N,N'-ビス(3,5-ジ
-ヒブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒド
ラジン、3-サリチロイルアミノ-1,2,4-トリアゾール、
ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサ
ニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビス
フェニルヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)オキ
サリルジヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)チオ
プロピオニルジヒドラジドおよびそれらの混合物など。

【0065】また過酸化水素スカベンジャーとしては、例
えば β -チオジプロピオン酸のエステル、メルカプトベ
ンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの
亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジオク
タデシルジスルフィド、ペンタエリスリトール テトラ
キス(β -ドデシルメルカプト)プロピオネートおよび
それらの混合物等が挙げられる。ポリアミド安定剤とし
ては、例えばヨウ化物またはリン化合物の銅または2価
のマンガニ塩およびそれらの混合物等が挙げられる。ま
たヒドロキシアミンとしては、例えばN,N-ジベンジルヒ
ドロキシアミン、N,N-ジエチルヒドロキシアミン、N,N-
ジオクチルヒドロキシアミン、N,N-ジラウリルヒドロキ
シアミン、N,N-ジテトラデシルヒドロキシアミン、N,N-
ジヘキサデシルヒドロキシアミン、N,N-ジオクタデシル
ヒドロキシアミン、N-ヘキサデシル-N'-オクタデシルヒ
ドロキシアミン、N-ヘプタデシル-N'-オクタデシルヒド
ロキシアミンおよびそれらの混合物等が挙げられる。ま
た中和剤としては、例えばステアリン酸カルシウム、ス
テアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ハイドロ
タルサイト(塩基性マグネシウム・アルミニウム・ヒド
ロキシ・カーボネート・ハイドレード)、酸化カルシウ
ム、メラミン、アミン、ポリアミド、ポリウレタンおよ
びそれらの混合物等が挙げられる。滑剤としては、例え
ばパラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8
~22の高級脂肪族炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪族炭化水素
金属(A1、Ca、Mg、Zn)塩、炭素数8~22の脂肪族
アルコール、ポリグリコール、炭素数4~22の高級脂肪
酸と炭素数4~18の脂肪族1価アルコールとのエステ
ル、炭素数8~22の高級脂肪族アマイド、シリコーン
油、ロジン誘導体などが挙げられる。

【0066】また造核剤としては、例えば次のようなも
のが挙げられる。ナトリウム 2,2'-メチレンビス
(4,6-ジ-ヒブチルフェニル)ホスフェート、[リン酸
-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-ヒブチルフェニル)]

ジヒドロオキシアルミニウム、ビス〔リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)〕ヒドロオキシアルミニウム、トリス〔リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)〕アルミニウム、ナトリウムビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ホスフェート、安息香酸ナトリウムなどの安息香酸金属塩、*p*-*tert*-ブチル安息香酸アルミニウム、1,3:2,4-ビス(0-ベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-3,4-ジメチルベンジリデン-2,4-0-ベンジリデンソルビトール、1,3-0-ベンジリデン-2,4-0-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-*p*-クロロベンジリデン-2,4-0-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、1,3-0-3,4-ジメチルベンジリデン-2,4-0-*p*-クロロベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-*p*-クロロベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの混合物など。また充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス繊維、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、カーボンブラック、カーボンファイバー、ゼオライトおよびそれらの混合物等が挙げられる。これらの添加剤のうち好ましく用いられるものは、紫外線吸収剤、過酸化水素スカベンジャーおよび中和剤等である。

【0067】本発明の安定剤組成物は、亜リン酸エステル類(I)と、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤と、必要に応じて使用されるその他の添加剤等を配合することにより製造し得る。配合するにあたっては、均質な混合物を得るための公知のあらゆる方法および装置を用いることができる。

【0068】また本発明の安定剤組成物は、有機材料の熱、酸化および光劣化等に対して安定化するのに有効である。本発明により安定化することができる有機材料としては、例えば次のようなものが挙げられ、それぞれ単独のもの、あるいは二種以上の混合物を安定化することができるが、これらの有機材料に限定されるものではない。

【0069】(1) ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン(HD-PE)、低密度ポリエチレン(LD-PE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(2) ポリアプロピレン、(3) メチルペンテンポリマー、(4) EEA(エチレン/アクリル酸エチル共重合)樹脂、(5) エチレン/酢酸ビニル共重合樹脂、(6) ポリスチレン類、例えばポリスチレン、ポリ(*p*-メチルスチレン)、ポリ(α -メチルスチレン)、(7) AS(アクリロニトリル/スチレン共重合)樹脂、(8) ABS(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合)樹脂、(9) AAS(特殊アクリルゴム/アクリロニトリル/スチレン共重合)樹脂、(10) ACS(アクリロニトリル/塩

素化ポリエチレン/スチレン共重合)樹脂、

【0070】(11) 塩素化ポリエチレン、ポリクロロアレン、塩素化ゴム、(12) ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、(13) メタクリル樹脂、(14) エチレン/ビニルアルコール共重合樹脂、(15) フッ素樹脂、(16) ポリアセタール、(17) グラフト化ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂、(18) ポリウレタン、(19) ポリアミド、(20) ポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、

【0071】(21) ポリカーボネート、(22) ポリアクリレート、(23) ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、(24) 芳香族ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂、(25) エポキシ樹脂、(26) ジアリルフタレートアリポリマー、(27) シリコン樹脂、(28) 不飽和ポリエステル樹脂、(29) アクリル変性ベンゾグアナミン樹脂、(30) ベンゾグアナミン/メラミン樹脂、(31) ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂、

【0072】(32) ポリブタジエン、(33) 1, 2-ポリブタジエン、(34) ポリイソブレン、(35) スチレン/ブタジエン共重合体、(36) ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、(37) エチレン/プロピレン共重合体、(38) シリコンゴム、(39) エピクロロヒドリンゴム、(40) アクリルゴム、(41) 天然ゴム、

【0073】(42) 塩素ゴム系塗料、(43) ポリエステル樹脂塗料、(44) ウレタン樹脂塗料、(45) エポキシ樹脂塗料、(46) アクリル樹脂塗料、(47) ビニル樹脂塗料、(48) アミノアルキド樹脂塗料、(49) アルキド樹脂塗料、(50) ニトロセルロース樹脂塗料、(51) 油性塗料、(52) ワックス、(53) 潤滑油など。

【0074】なかでも、熱可塑性樹脂、とりわけポリエチレン、例えばHD-PE、LD-PE、LLDPEやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートやポリカーボネート等のエンジニアリング樹脂などに好ましく用いられる。これらのポリオレフィンは、特に限定はなく、例えば、ラジカル重合によって得られたものでも良く、周期表IVb、Vb、VIbもしくはVIII族の金属を含有する触媒を用いる重合により製造されたものでも良い。かかる金属を含有する触媒としては、1つ以上の配位子、例えば π あるいは σ 結合によって配位する酸化物、ハロゲン化合物、アルコール、エステル、アール等を有する金属錯体であっても良く、これらの錯体はそのままであっても塩化マグネシウム、塩化チタン、アルミナ、酸化ケイ素等の基材に担持されていても良い。ポリオレフィンとしては、例えばチーグラ-ナッタ触媒、TNZ触媒、メタロセン触媒、フィリップス触媒等を用いて製造されたものが好ましく使用される。またエンジニアリング樹脂も、特に限定はなく、例えば、ポリアミド樹脂としては、ポリマー鎖にアミド結合を有す

るものであって、加熱溶融できるものであれば良い。例えばジアミン類とジカルボン酸類との縮合反応、アミノカルボン酸類の縮合反応、ラクタム類の開環重合等のいずれの方法によって製造されたものでも良く、代表例としてはナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン612、ポリービスー（p-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66とナイロン6の共重合体であるナイロン66/6や、ナイロン6/12の如き共重合体等が挙げられる。ポリエステル樹脂としても、ポリマー鎖にエステル結合を有するものであって、加熱溶融できるものであれば良く、例えばジカルボン酸類とジヒドロキシ化合物との重縮合等によって得られるポリエステルが挙げられ、ホモポリエステル、コポリエステルのいずれであっても良い。またポリカーボネート樹脂としても、ポリマー鎖にカーボネート結合を有するものであって、加熱溶融できるものであれば良く、例えば溶剤、酸受容体、分子量調整剤の存在下、芳香族ヒドロキシ化合物又はこれと少量のポリヒドロキシ化合物に、ホスゲン、ジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体を反応させることにより得られるポリカーボネートが挙げられる。ポリカーボネート樹脂は、直鎖であっても分岐であっても良く、また、共重合体であっても良い。

【0075】本発明の安定剤組成物を含有せしめて、有機材料を安定化する場合、本発明の安定剤組成物は、有機材料100重量部に対して亜リン酸エステル類（I）換算で、通常、0.005～5重量部程度、好ましくは0.03～3重量部程度、より好ましくは0.05～1重量部程度配合される。使用量が0.005重量部未満では安定化効果が必ずしも十分でなく、また5重量部を越えて配合してもそれに見合うだけの効果の向上が得られず、経済的に不利である。

【0076】また有機材料を安定化せしめるにあたっては、有機材料に、本発明の安定剤組成物を直接配合しても良いし、本発明の安定剤組成物の成分である亜リン酸エステル類（I）や、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤、必要に応じて使用されるその他の添加剤等を同時にあるいは別々に配合しても良い。配合するにあたっては、均質な混合物を得るための公知のあらゆる方法および装置を用いることができる。例えば本発明の安定剤組成物を、固体の有機材料に配合する場合は、その固体材料に直接ドライブレンドすることもできるし、また本発明の安定剤組成物をマスターバッチの形で、固体材料に配合することもできる。液状のポリマーである場合は、重合途中あるいは重合直後のポリマー溶液に、本発明の安定剤組成物の溶液または分散液の形で配合することもできる。一方、有機材料が油などの液体である場合は、本発明の安定剤組成物を直接添加して配合することもできるし、また本発明の安定剤組成物を液状媒体に溶解または

懸濁させた状態で添加することもできる。

【0077】

【発明の効果】本発明の安定剤組成物は、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂をはじめとする各種有機材料の安定化に優れた性能を有し、この安定剤組成物を含有せしめた有機材料は製造時、加工時、さらには使用時の熱、酸化、光等による劣化に対して安定であり、高品質の製品となる。

【0078】

10 【実施例】以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0079】＜供試安定剤＞

化-1 : 2,4,8,10- テトラ-*tert*- ブチル-6- {2-[3-(3,5-ジ-*tert*- ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エトキシ} ジベンゾ [d,f] [1,3,2] ジオキサホスフェニン (化合物1)

P-1 : トリス (2,4-ジ-*tert*- ブチルフェニル) ホスファイト

20 A0-1 : *n*-オクタデシル 3-(3,5-ジ-*tert*- ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート

A0-2 : ネオペンタンテトライルテトラキス(3,5-ジ-*tert*- ブチル-4-ヒドロキシジヒドロシナメート)

S-1 : ネオペンタンテトライルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)

HA-1 : ポリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル) ((2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル) イミノ) ヘキサメチレン ((2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル) イミノ)]

30 【0080】参考例1 : 2,4,8,10- テトラ-*tert*- ブチル-6- {2-[3-(3,5-ジ-*tert*- ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エトキシ} ジベンゾ [d,f] [1,3,2] ジオキサホスフェニン (化合物1) の製造

温度計、攪拌装置および冷却管を備えた500ml の四ツ口フラスコに、無水トルエン120 ml、3,3',5,5'-テトラ-*tert*- ブチル ビフェニル-2,2'-ジオール20.5g、トリエチルアミン12.1g を仕込み、容器内を窒素置換したあと、攪拌しながら三塩化リン 6.9g を滴下した。滴下終了後80℃で3時間保温し、次いで室温まで冷却後トリエチルアミン 6.1g および、無水トルエン120ml に溶解させた3-(3,5-ジ-*tert*- ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸 2-ヒドロキシエチル16.1gを仕込み、還流下で6時間保温した。次に室温まで冷却した後、生成したトリエチルアミンの塩酸塩を濾過した。濾液を濃縮したあと、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色結晶26.7gを得た。

質量分析値 (FD-MS) : m/z 761

融点 : 100℃

【0081】¹H-NMR (CDCl₃)

50 1.34(s, 18H), 1.42(s, 18H), 1.48(s, 18H), 2.60(t, 2H),

2.85(t,2H), 3.94(m,2H), 4.14(m,2H), 5.07(s,1H), 6.99(s,2H), 7.16(d,2H), 7.42(d,2H)

³¹P-NMR(CDCl₃)

134.2 ppm

【0082】実施例1：高密度ポリエチレンの加工安定性試験

〔配 合〕

高密度ポリエチレン

供試安定剤

100 重量部
表1記載の重量部*

実 施 例

1

供試安定剤

化-1

0.1

AO-1

0.1

P-1

—

加工安定性

>60

【0085】実施例2：ポリエチレン(LLDPE)の加工安定性試験

〔配 合〕

ポリエチレン(LLDPE)

100 重量部

20

供試安定剤

表2記載の重量部

ハイドロタルサイト

0.1 重量部

【0086】窒素雰囲気下、ラボプラストミルを用い、※

実 施 例

1

供試安定剤

化-1

0.1

AO-1

0.03

加工安定性

32

【0088】実施例3：耐候性試験

〔配 合〕

ポリプロピレン(ブロック)

100 重量部

ステアリン酸カルシウム

0.05 重量部

供試安定剤

表3記載の重量部

【0089】押出機を用い、上記配合物を230℃で造粒し、これを240℃の射出成型機で、1mm厚のシートを作★

*【0083】窒素雰囲気下、ラボプラストミルを用い、上記配合物を220℃、100rpmで混練し、架橋によるトルク値が最大になる時間(ゲルビルドアップタイム(分))を測定し、結果を表1に示した。ゲルビルドアップタイムが長い程、混練時の架橋が抑制され、加工安定性に優れることを意味する。

【0084】

【表1】

比 較 例

1

2

—

—

—

0.1

—

0.1

3

3.5

※上記配合物を260℃、100rpmで混練し、架橋によるトルク値が最大になる時間(ゲルビルドアップタイム(分))を測定し、結果を表2に示した。ゲルビルドアップタイムが長い程、混練時の架橋が抑制され、加工安定性に優れることを意味する。

【0087】

【表2】

比 較 例

1

2

0.13

—

—

0.13

18

9

30★成した。これをサンシャインウエザーオーメーター(ブラックパネル温度：83℃、雨なし)で光照射し、180時間照射後の色相(ΔE：標準白色板との色相差、白色板のL,a,b値は96.1、-0.1、1.9)を測定した。結果を表4に示した。

【0090】

【表3】

実 施 例

1

2

比 較 例

1

供試安定剤

化-1

0.1

0.05

—

HA-1

0.1

0.1

0.1

AO-1

0.05

0.05

—

色相(ΔE)

17.3

17.6

18.0

(17)

特開平11-228957

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 15/30

C 0 9 K 15/30

// C 0 7 F 9/6574

C 0 7 F 9/6574

Z